Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Ueber Produkte der partiellen und totalen Reduction des 2,6-Dinitrothymolaethylaethers.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

am Sonnabend, den 14. Februar 1903, Mittags 12 Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

G. Otto Gaebel, Apotheker,

Assistent am pharmaceutischen Institut der Universität.

Opponenten:

Herr Dr. phil. **Wilhelm Urban,**

Herr Dr. phil. **Fritz Jander.**

ACAD. LUGD. BAT. RIEL.

Breslau

Buchdruckerei H. Fleischmann.

1903.

Meinem lieben Vetter

Herrn Otto Gaebel

in Dankbarkeit.

Vorliegende Arbeit wurde im Sommersemester 1901 und im Sommersemester 1902 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es sei mir gestattet, dem Direktor des Institutes

Herrn Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. A. Ladenburg

für das mir während meiner Studienzeit entgegengebrachte Wohlwollen meinen ergebenen Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil.

Die aromatischen Nitrokörper, deren Darstellung aus den zu Grunde liegenden Benzolderivaten mit Salpetersäure meist leicht ausgeführt werden kann, liefern bei der Reduktion zahlreiche Verbindungen, die für die chemische Wissenschaft und Technik von hoher Bedeutung sind.

Diese Verbindungen lassen sich in die drei Klassen der Amine, der Azoverbindungen und der Hydroxylamine ordnen, und bilden wieder das Ausgangsmaterial anderer theoretisch und praktich sehr wichtiger Körper, der Diazoverbindungen, Amidophenole u. a.

Je nach der Wahl der Mittel und der Methoden der Reduktion hat man es nun im allgemeinen in der Hand, aus einem Nitrokörper drei verschiedene, den drei genannten Klassen angehörende Reductionsprodukte darzustellen. So gelangt man z. B. leicht von dem einfachsten Nitrokörper dem Nitrobenzol entweder zum Anilin, wobei die Nitrogruppe bis zur Amidogruppe umgewandelt wird, oder zu einem der Reduktionszwischenprodukte, dem Azobenzol (beziehungsweise Azoxy- und Hydrazobenzol) und dem Phenylhydroxylamin.

Reduktion des Nitrokörpers zum Amidokörper.

Zur Reduktion jeder Nitrogruppe zur Amidogruppe sind 6 Atome Wasserstoff nötig. Der hierbei verlaufende Prozess lässt sich durch folgende allgemeine Gleichung ausdrücken:

$$R \cdot NO_2 + 3H = R \cdot NH_3 + 2H_2O.$$

Dabei vollzieht sich der Uebergang des fünfwertigen Nitrostickstoffs in dreiwertigen Amidostickstoff vermutlich immer über entsprechende Zwischenprodukte, Nitroso-, Azoxy-, Azo- und Hydrazokörper.

Die Mittel, die zu dieser Umwandlung einer Nitrogruppe, in die Amidogruppe dienen, sind sehr mannigfaltig und sind nach der Natur des Nitrokörpers zu wählen. Das im Laboratorium gebräuchlichste und wirksamste Mittel ist Zinn und Salzsäure. Roussin[1]) bediente sich dieses Mittels zuerst bei der Umwandlung von Nitronaphtalin in Napthalidin Scheurer-Kestner[2]) wandten Zinn und Salzsäure bei der Darstellung des Anilins zuerst an, und Beilstein[3]) machte auf die allgemeine Anwendbarkeit dieser Reduktionsmethode aufmerksam.

Noch glatter gehen viele Reaktionen mit Zinnchlorür ($SnCl_2 + 2H_2O$) und Salzsäure vor sich, wie Spiegelberg[4]) zuerst beobachtete.

Die Leichtigkeit, mit der dieses Mittel reduciert, veranlasste sogar Limpricht[5]) damit die quantitative Bestimmung von Nitrogruppen, in organischen Körpern zu versuchen. Es lies sich auch thatsächlich aus der nicht verbrauchten überschüssig zugesetzten Zinnchlorürlösung, deren Menge durch Titrieren leicht und scharf zu bestimmen ist, der Gehalt an NO_2-Gruppe berechnen.

Die Gleichungen, die bei Sn und $SnCl_2$ und HCl den theoretisch verlaufenden Reduktionsprozess wiedergeben, sind folgende:

$$2\,R\cdot NO_2 + 3\,Sn + 12\,HCl = 2\,R\cdot NH_2 + 3\,SnCl_4 + 4\,H_2O.$$

und

$$R\cdot NO_2 + 3\,SnCl_2 + 6\,HCl = R\cdot NH_2 + 3\,SnCl_2 + 2\,H_2O.$$

---

[1]) B. Par. 1863, 410.
[2]) B. Par. 1862, 694.
[3]) A. 130, 242.
[4]) B. 11, 35.
[5]) B. 11, 40.

Da bei diesen Methoden stets Salzsäure im Ueberschuss angewandt wird, und die entstandenen Amine sich mit ihr zu wasserlöslichen Salzen vereinigen, so lässt sich das Ende der Reduktion gewöhnlich daran erkennen, dass sich das Reaktionsgemisch in Wasser klar löst. Um aus der sauren Lösung das freie Amin zu gewinnen, verfährt man in verschiedener Weise je nach den Eigenschaften des Amins, ob es in Alkali löslich oder unlöslich, mit Wasserdämpfen flüchtig oder nichtflüchtig, fest oder flüssig, an der Luft leicht zersetzlich oder stabil ist, ob das salzsaure Salz leicht oder schwer löslich und mit Zinnchlorür oder Zinnchlorid Doppelsalze oder nicht bildet u. s. w.

Statt mit Zinnchlorür und Salzsäure in wässriger Lösung zu reducieren arbeitet man auch mit alkoholischer [1]) oder ätherischer [2]) Lösung. Vornehmlich hat Zinnchlorür in alkoholischer, mit Salzsäuregas gesättigter Lösung oft da glatte Reduktion gegeben, wo alle anderen Mittel wirkungslos blieben oder unfassbare Produkte lieferten [3]). Jedoch fanden Schulhofer und Meyer [4]) dass die Nitrogruppe der Nitroindazolkarbonsäure selbst bei diesem Reduktionmittel völlig unverändert blieb.

Da mehr oder minder alle Reductionsmittel auf die Nitrogruppe einwirken, so kann man statt der Salzsäure auch andere Säuren, wie Essigsäure, Bromwasserstoffsäure anwenden, und statt des Zinns auch Zink, von Hofmann [6]) neben Salzsäure zur Reduktion von Nitrobenzol zum Anilin verwandt, oder Eisenfeile.

Dies geschieht besonders in den Fällen, wo bei der Behandlung von Nitroverbindungen mit Zinn und Salzsäure unter Umständen gechlorte Amidokörper entstehen. So hatte Fittig [6]) z. B. beobachtet, dass bei der Reduktion von p-Brom-

---

[1]) B. 15, 1422.
[2]) B. 16, 875.
[3]) A. 246, 131.
[4]) A. 264, 131.
[5]) A. 55, 201.
[6]) B. 8, 15.

nitrobenzol neben Bromanilin regelmässig Chlorbromanilin entsteht. Man reduciert dann, um die Entstehung solcher Produkte zu vermeiden mit Zinn und Essigsäure[1]).

Dasselbe erreichte neuerdings Pinnow[2]), indem er solche Nitrokörper, die bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure unter gewöhnlichen Bedingungen chlorhaltige Produkte liefern, mit Zinn und Salzsäure bei niedriger Temperatur in verdünnter Lösung reducierte und dem Reaktionsgemisch zugleich etwas Graphitpulver hinzufügte. Dieses Graphitpulver soll dann dieselbe katalytische Wirkung haben wie ein das Zink berührender Platindraht bei der Wasserstoffentwickelung aus Zink und Schwefelsäure.

Der Eisenfeile bedient man sich gewöhnlich statt des, Zinns, das im Laboratorium durch seine langsame Wirkung die Reaktion mannigfaltiger zu gestalten ermöglicht, aus ökonomischen Gründen im Grossen, um Basen wie Anilin, Toluidin, α-Naphtylamin aus den entsprechenden Nitroverbindungen darzustellen. Die Basen setzt man dann durch gelöschten Kalk in Freiheit.

Wendet man Eisenfeile und Salzsäure an, so tritt gewöhnlich die merkwürdige Erscheinung ein, dass man zur völligen Reduktion viel weniger Salzsäure (etwa nur $^1/_{40}$) braucht als selbst der einfachsten Umsetzungsgleichung entspricht. Für Nitrobenzol wäre diese:

$$C_6 H_5 NO_2 + 3 Fe + 6 HCl =$$
$$3 Fe Cl_2 + 2 H_2 O + C_6 H_5 NH_2.$$

Eine Erklärung hierfür[3]) giebt die Thatsache, dass bei Gegenwart von Eisenchlorür, das als Ueberträger wirkt, das Eisen den Nitrokörper, auch ohne Salzsäure mit Wasser allein zu reducieren vermag. Die diesen Vorgang wiedergebende Gleichung wäre dann folgende:

$$C_6 H_5 NO_2 + 2 Fe + 4 H_2 O =$$
$$C_6 H_5 NH_2 + 2 Fe (OH)_3.$$

---

[1]) B. 15, 2106.
[2]) J. pr. Ch. 111, 1901. N. F. 63. u. ibid. 173, 1902, N. F. 65.
[3]) B. 27, 1437 u. 1815.

Die ursprüngliche Anwendungsmethode des Eisens ist die, dass man nach Béchamp[1]), der zuerst 1854 Anilin aus Nitrobenzol so darstellte, Eisenfeile und Essigsäure zur Wirkung gelangen lies. Um das im Reaktionsgemisch gelöste Eisen zu entfernen, braucht man nur zu kochen, bis das essigsaure Eisen zerfallen ist. Besonders wird man zu dieser Methode greifen, wo Salzsäure störende Zersetzung des Ausgangsproduktes bewirken würde. So wendete sie Nietzky[2]) bei der Reduktion von p-Nitroacetanilid mit Erfolg an, ohne Abspaltung der Acetylgruppe zu bewirken.

Gegenüber den bisher erwähnten Reduktionsmethoden treten die übrigen an Wichtigheit zurück. Sie werden meist in bestimmten, durch die Natur des Nitrokörpers gebotenen Fällen angewendet. So erfordert die Reduktion solcher Nitrokörper, die Gruppen enthalten, die durch Wasserstoff verändert werden können, wie z. B. die Aldehydgruppe, eine ungesättigte Seitenkette u. a. besondere Methoden. Hier wendet man Eisenchlorür[3]) oder Eisenvitriol an. Mit Eisenchlorür konnte O. Fischer[4]) in einer Operation reducieren und oxydieren, als er p-Nitrodiamidotriphenylmethan über Paraleukanilin in Pararosanilin überführte. Die gleiche Reaktion lässt sich übrigens auch bei den Homologen des p-Nitrodiamidotriphenylmethan und auch mit einem Gemenge von Anilin- und Toluidin ausführen.

Viel häufiger als das Eisenchlorür kommt das Eisenvitriol zur Verwendung, weil seine feste, stabile Form ein bequemes quantitatives Arbeiten ermöglicht. Die Reduktion wird in der Weise ausgeführt, dass man den zu reducierenden Körpern bei Gegenwart von Alkalien oder alkalischen Erden löst und eine abgewogene Menge Eisenvitriol in wässriger Lösung zugiebt. Hierbei bewirkt das ausfallende Eisenhydroxydul die Reduktion nach der Gleichung:

---

[1]) A. 92, 401.
[2]) B. 17, 343.
[3]) C. 1849, 807.
[4]) D. R. P. 16750.

$$2\,Fe(OH)_2 + 2\,H_2O = 2\,Fe(OH_3 + H_2\cdot{}^{1}).$$

Schon Wöhler[2]) reducierte nach dieser Methode Pikrinsäure zu Dinitroamidophenol. Ebenso verfuhren z. B. Baeyer und Bloem[3]) bei Reduktion der o-Nitro-Phenylpropiolsäure, Gnehm[4]) bei der Reduktion von Nitro-Chlor-Benzaldehyd und Claisen und Thomson[5]) bei der Umwandlung von Nitrosäuren zu den entsprechenden Amidosäuren.

Noch bessere Wirkung als Eisenvitriol soll nach Eder[6]) eine Lösung von Kalium-Ferrooxalat ($K_2\,Fe\,(C_2\,O_4)_2 + H_2\,O$) haben, das auch in der Photographie als Entwickler häufig verwendet wird.

Die stark reducierende Wirkung des Jodwasserstoffs organischen Körpern gegenüber ist zuerst von Berthelot[7]) beobachtet worden. Mills[8]) erwies dies an einigen Nitrokörpern durch Ueberführung derselben in Amidokörper, nachdem Lautemann[9]) die Umwandlung der Nitro- in die Amidogruppe neben anderen Reaktionen beobachtet hatte, als er Pikrinsäure bei Anwesenheit von Wasser mit Phosphortrijodid behandelte.

Die reducierende Wirkung von Traubenzucker in alkoholischer Lösung schlug Vohl[10]) vor. Sie wird jetzt häufig zur Reduktion von Farbstoffe liefernden Verbindungen (Baeyer, Indigobereitung aus Orthonitrophenylpropiolsäure) benutzt.

Von Wöhler[11]) rührte die Benutzung einer Lösung von arseniger Säure in Kalilauge her, um von Nitro-Benzol zum Anilin zu gelangen.

---

[1]) B. 24, 3193.
[2]) Pogg. Ann. 13, 448.
[3]) B. 15, 2147.
[4]) B. 17, 754.
[5]) B. 12, 1946,
[6]) M. Ch. 1, 137.
[7]) B. Par. 2, 7, 53. u. J. pr. Ch. 104, 103.
[8]) B. Par. 1864, 422.
[9]) A. 125, 1.
[10]) B. Par. 1863, 410.
[11]) A. 102, 127.

Von den übrigen Reduktionsmitteln sei nur noch Schwefelwasserstoff in ammoniakalischen Lösung, beziehungsweise Schwefelammonium erwähnt. Gewöhnlich verfährt man so, dass man den zu reducierenden Körpern je nach den Umständen in Wasser[1]) oder Alkohol löst, mit NH_3 versetzt und H_2S bis zur völligen Sättigung einleitet. Oder man erwärmt denselben in wässriger oder alkoholischer Lösung mit schon fertigen wässrigem oder alkoholischem Schwefelammonium.

Die reducierende Wirkung erhellt aus folgender Gleichung:

$$R NO_2 + 3 H_2 S = R NH_2 + 2 H_2 O + 3 S.$$

Der entstehende Schwefel wird entweder als solcher abgeschieden oder in überschüssigem Schwefelammon gelöst.

Von historischer Bedeutung ist diese Methode deswegen, weil sie Zinin[2]) im Jahre 1842 anwandte, als er zum ersten Mal eine Nitrogruppe in eine Amidogruppe umwandelte, indem er Nitrobenzol in Anilin überführte. Es war dies die erste Darstellung einer stickstoffhaltigen Base aus einem stickstofffreiem Körper, dem Benzol, auf synthetischem Wege.

Sie erregte damals als ein Schritt zum Aufbau von Alkaloiden grosses Aufsehen. Auf die Bedeutung dieser Reaktion für die Anilinindustrie kann hier nur hingewiesen werden.

Zur Reduktion eines Mononitrokörpers wird jetzt Schwefelammonium nur noch selten und zwar nur in bestimmten Fällen angewendet. So soll es sich bei der Reduktion von Nitroalizarin am besten eignen[3]). Auch bei Nitroderivaten, Azoxy- und Azokörpern scheint es geboten. — Friedländer und Ostermayer[4]) teilen mit, dass sie für die Darstellung des Karbostyrils-(α-Oxychinolin, das Laktim der o-Amidozimmtsäure)- nur die Methode von Morgan[5]) zweckmässig fanden,

---

[1]) A. 251, 158.
[2]) A. 251, 23.
[3]) B. 24, 1613.
[4]) B. 14, 1916.
[5]) Ch. N. 36, 269.

die in der Reduktion des o-Nitrozimmtsäureesters mit wässrigem Schwefelammonium besteht, wobei sie noch die wässerige Lösung durch eine alkoholische ersetzten.

Reduktion eines Polynitrokörpers zum Nitroamidokörper.

Allgemein anwendbar ist das Schwefelammon jedoch dann wenn man bei einem Polynitrokörper nur einen Teil der Nitrogruppen reduzieren will. Früher hielt man dieses Mittel für das einzige in solchem Falle brauchbare; jedoch kann man dies auch mit andern Reduktionsmitteln erreichern.

Kekulé setzt in seinem Lehrbuch[1]) die Bedingungen auseinander, die für das Gelingen der partiellen Reduktion eines Polynitrokörpers ausschlaggebend sind. Danach ist ausser der Menge des Reduktionsmittels, der Temperatur während der Reduktion und der Dauer der Einwirkung von ganz besonderem Einfluss die Löslichkeit der zu reducierenden Substanz und der entstandenen Reduktionsprodukte in dem angewendeten Lösungsmittel.

Bei Reduktion von Polynitrokörpern mit alkoholischem Schwefelammonium können die Zwischenprodukte in den meisten Fällen leicht festgehalten werden. Es hat dies seinen Grund darin, dass die Reaktion verhältnismässig langsam verläuft, und man daher meist den Punkt festhalten kann, wo das gewünschte Produkt entstanden ist. Die Reduktion selbst wird im allgemeinen so ausgeführt wie die eines Mononitrokörpers, nur sucht man hier beim Einleiten des Schwefelwasserstoffs möglichst quantitativ zu verfahren.

So geben die drei Dinitrobenzole die entsprechenden Nitroaniline, von denen sich das o-Nitroanilin dadurch auszeichnet, dass man es stundenlang mit überschüssigem Schwefelammon kochen kann, ohne dass seine neben der

[1]) Lehrbuch der Chemie von Dr. Aug. Kekulé, Erlangen 1866, II. Band, Seite 578.

Amidogruppe stehende Nitrogruppe angegriffen wird[1]). Mit Zinn und Salzsäure gehen alle drei Nitroaniline leicht in die entsprechenden Phenylendiamine über.

Von den beiden Nitrogruppen des o-p-Dinitrotoluols wird in der Kälte die in der p-Stellung befindliche zuerst reduciert[2])

Einleiten von Schwefelwasserstoff in die warme Lösung giebt p-Nitro-o-Toluidin[3]).

Auch Trinitrokörper lassen sich leicht durch alkoholisches Schwefelammon partiell reducieren. So stellten Tiemann[4]) und Beilstein[5]) aus Trinitrotoluol Dinitrotoluidin dar, und Bader[6]) aus Trinitrobenzol fast quantitativ Dinitroanilin. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische ammoniakalische Lösung von Trinitropseudocumol,

$$C_6 \begin{cases} (CH_3)_3 & 1, 3, 4 \\ (NO_2)_3 & 2, 5, 6 \end{cases},$$

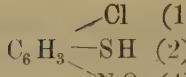
entsteht Nitroamidosulfosäure, indem wahrscheinlich zuerst eine Nitrogruppe zur Amidogruppe reduciert, eine andere durch die Merkaptangruppe — SH ersetzt und letztere zur Sulfogruppe oxydiert wird[7]). Beilstein und Kurbatow[8]) liessen in der Hoffnung, nur eine Nitrogruppe im Chlordinitrobenzol,

$$C_6H_3 \begin{cases} Cl & (1) \\ NO_2 & (2) \\ NO_2 & (4) \end{cases},$$

zu reducieren alkoholisches Schwefelammon auf diesen Körper einwirken. Sie erhielten aber nicht Chlornitroanilin, sondern ein schwefelhaltiges Derivat, entstanden durch Austausch einer Nitrogruppe gegen Sulfhydril, nämlich:

---

[1]) B. 25, 987.
[2]) B. 18, 1401.
[3]) B. 18, 1401.
[4]) B. 3, 218.
[5]) B. 13, 243.
[6]) B. 24, 1654.
[7]) B. 1887, 989.
[8]) B. 11, 2056.



Ebenso erhielten sie beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die warme alkoholische ammoniakalische Lösung von 1, 2, 4 = Chlordinitrobenzol kein Chlornitroamidobenzol. Es entstand vielmehr Tetranitrodiphenylsulfid. ($C_6H_3(NO_2)_2)_2$ S [1]).

Versuche, auch in anderen Reihen überzeugten sie, dass Schwefelwasserstoff auf Chlornitrokörper nur dann reducierend einwirkt, wenn die Nitrogruppe nicht neben Chlor oder einer anderen Nitrogruppe steht, also z. B. im symmetrischen Nitrodichlorbenzol oder im symmetrischen Dinitrochlorbenzol. In allen anderen Fällen wird durch Schwefelwasserstoff das Chlor oder die Nitrogruppe gegen Schwefel oder Sulf hydril ausgewechselt.

Im Gegensatz zu Schwefelammon führten Zinn und wässerige Salzsäure die Reduktion fast stets z. B. beim Dinitrobenzol rasch zu Ende. Bei wenig Zinn entsteht $SnCl_4$, bei viel Zinn $SnCl_2$. Selbst mit einer zur vollständigen Reduktion bei weitem nicht ausreichenden Menge von Zinn, z. B. bei der zur Reduktion einer Nitrogruppe des Dinitrobenzols notwendigen Menge entsteht nur das Produkt der totalen Reduktion, während ein Teil der angewendeten Substanz unangegriffen bleibt.

Es erklärt sich dies dadurch, dass der zu reducierende Körper z. B. des Dinitrobenzol in wässeriger Salzsäure unlöslich ist, während das durch partielle Reduktion entstandene Zwischenprodukt als:

$$HCl.NH_2.NO_2.C_6H_4$$

gelöst wird. Dieses wird dann, weil es in Lösung ist, natürlich leichter angegriffen als der ungelöste Dinitrokörper und zum Diamidokörper weiter reduziert, ehe der Dinitrokörper in Reaktion gezogen wird.

Wird jedoch statt wässeriger Salzsäure eine alkoholische Lösung von Salzsäuregas angewendet, löst man z. B. Dini-

[1]) B. 10, 1992.

trobenzol in Alkohol, setzt die zur halben Reduktion und zur Bildung von Zinnchlorid berechnete Menge Zinn hinzu und leitet dann Salzsäuregas ein, so entsteht neben Phenylendiamin auch p-Nitroanilin (Kekulé). Unter diesen Umständen kann also, weil das zu reducierende Material in Lösung ist, das durch halbe Reduktion entstehende Zwischenprodukt gefasst werden.

Auch M. Soderi erhielt[1]) bei einem Versuch, den Dinitrothymolbenzoesäureester,

$$C_6H(\overset{1.}{C}H_3).(\overset{2.}{N}O_2).(\overset{3.}{O}OC.C_6H_5).(\overset{4.}{C_3}H_7).(\overset{6.}{N}O_2),$$

mit einer zur Reduktion einer Nitrogruppe nötigen Menge Zinn und Salzsäure partiell zu reducieren, hauptsächlich das von Mazarra[2]) beschriebene Amidobenzenylamidothymol, das Produkt der totalen Reduction, neben wenig Nitroamidothymolbenzoesäureester.

Wie mit Zinn und Salzsäure kann man auch mit Eisen und Essigsäure je nach den angewendeten Mengen entweder Produkte vollständiger oder partieller Reduktion erhalten. Aus Dinitrobenzol lässt sich hierdurch sowohl p-Nitroanilin als auch p-Phenylendiamin darstellen (Hofmann).

Die nach diesen Methoden ausgeführten Reduktionen sind aber weit davon entfernt, quantitativ zu verlaufen,

Jedoch ist uns im Zinnchlorür ein Mittel in die Hand gegeben, unter geeigneten Bedingungen durchaus befriedigende Resultate partieller Reduktion zu erhalten, die sich bei geschicktem Arbeiten sicher zu quantitativen steigern lassen. Zinnchlorür vereinigt in sich alle die Eigenschaften, die zur quantitativen Führung einer partiellen Reduction vorteilhaft erscheinen. Es kann tadellos rein erhalten werden, ist wie die meisten Polynitrokörper in Alkohol löslich, lässt sich genau abwägen und bewirkt die Reduktion, ohne Wasserstoff zu entwickeln, der wie bei Zinn nur schwierig ohne jeglichen Verlust in Reaktion gezogen werden kann. Ebenso

[1]) Gazz. chim. 25, 2, 401—407. Ref. B. 29, 295.
[2]) B. 29, Ref. 332.

lässt sich mit Leichtigkeit die geeignetste Temperatur und der vorteilhafteste Verdünnungsgrad des Reaktionsgemisches genau einhalten.

Schon Lauterbach[1]) erwähnt, dass bei der Reduktion der Dinitronaphtolsulfosäure mit Zinnchlorür haltiger Salzsäure sich vorübergehend Nitroamidosäure bilde, ohne dass er sie als solche abgeschieden hätte und Nietzky[2]) erhielt ebenfalls mit wässeriger Lösung aus dem nitroanilsauren Kali einen Körper, dem er die Konstitution eines Nitroamidotetroxybenzols, $C_6(OH)_4(NH_2)(NO_2)$ zuteilt.

Eine partielle Ausführung mehrfach nitrierter aromatischer Substanzen von allgemeiner Brauchbarkeit ist jedoch erst von Anschütz und Häusler angegeben worden, die alkoholische Lösung einführten[3]).

Sie liessen unter guter Kühlung und lebhaften Schütteln zu einer alkoholischen Lösung von m-Dinitrobenzol die Auflösung der berechneten Menge Zinnchlorür, $SnCl_2 + 2H_2O$, in mit HCl gesättigten Alkohol langsam zutropfen und erhielten eine Reaktionsflüssigkeit woraus sich mit Leichtigkeit auch Nitroanilin darstellen liess. Ebenso verhielt sich o-p-Dinitrotoluol, das o-Amido-p-Nitrotoluol lieferte. Da, wie schon erwähnt, bei der partiellen Reduktion mit alkoholischen Schwefelammon aus o-p-Dinitrotoluol in der Kälte ausschliesslich o-Nitro-p-Amidotoluol entsteht, so ergiebt sich bei diesem Falle die interessante Thatsache, dass durch Zinnchlorür in alkolischer Lösung grade die Nitrogruppe reduciert wird, die das alkoholische Schwefelammonium verschont.

Auch Claus[4]) hat etwa gleichzeitig mit Anschütz alkoholische Zinnchlorürlösung zur partiellen Reduktion verwandt, als er vom o-p-Dinitrochlorbenzol zum m-Nitro-p-Chloranilin gelangen wollte, indem er o-p-Dinitrochlorbenzol in absolutem Alkohol löste, koncentrierte Salzsäure zufügte

[1]) B. 14, 2029.
[2]) B. 16, 2094.
[3]) B. 19, 2161.
[4]) B. 20, 1379.

und dann allmählig diese Flüssigkeit zu der zur Reduction einer Nitrogruppe nötigen Menge von Zinnchlorür zufliessen liess. Er erhielt aber hauptsächlich das schon bekannte m-Nitro-o-Chloranilin neben geringen Mengen m-Nitro-p-Chloranilin.

Ob übrigens Schwefelammonium allgemein in der Kälte grade die Nitrogruppe eines Dinitrokörpers angreift, die es in der Wärme unverändert lässt, ist noch nicht nachgewiesen. Und ebensowenig wie die Verschiedenheit der Wirkung von alkoholischem Zinnchlorür und Schwefelammon bis jetzt verallgemeinert werden kann, ist es auch bei dem geringen Thatsachenmaterial noch nicht gelungen zu erklären, warum sich Schwefelammon oder Zinnchlorür gerade die eine Nitrogruppe zur Reduktion auswählt und die andre verschmäht.

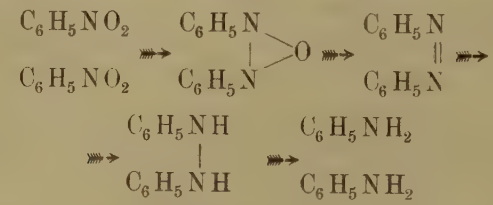
Reduktion eines Nitrokörpers zur Azoverbindung.

Das Gebiet der durch Reduktion von aromatischen Nitrokörpern erhaltenen Produkte ist mit den Amidokörpern, deren Darstellungsmethode soeben besprochen wurde, noch lange nicht erschöpft. Eine grosse Anzahl andrer Substanzen von hoher wissenschaftlicher und technischer Bedeutung gehören noch hierher.

Während die Reduktionen der Nitrokörper, wie oben dargelegt wurde, in saurer Lösung im allgemeinen zu den aromatischen Amidokörpern führt, worin die Wasserstoff bindende Kraft des der Nitrogruppe entstammenden Stickstoffs zum Maximum gelangt ist, entstehen bei Anwendung mässiger wirkender, am besten alkalischer Reduktionsmittel je nach der Intensität der Wirkung die Azoxy-, Azo- und Hydrazokörper, die als die Zwischenprodukte bei der Reduktion der Nitrogruppe zur Amidogruppe zu betrachten sind und häufig mit dem Sammelnamen Azoverbindungen bezeichnet werden. Von diesen Azoverbindungen wurde zuerst das Azobenzol von Mitscherlich[1]) im Jahre 1834, viel später

[1]) Pogg. Ann. 32, 324.

das Azoxybenzol von Zinin[1]) und das Hydrazobenzol von A. W. Hofmann[2]) entdeckt. Die heute allgemein zur Geltung gelangte Auffassung dieser 3 Arten von Azoverbindungen rührt von Erlenmeyer[3]) und besonders von Kekulé[4]) her, die in dem Azobenzol zwei doppelt gebundene in dem Oxy- und Hydrazobenzol zwei einfach gebundene N-Atome annnahmen, wie folgendes Schema zeigt:



Grosse Bedeutung für die Vertiefung unsrer Kenntnisse dieser und ähnlicher Körper und für die Farbentechnik hat ihre leichte Entstehung aus Diazoverbindungen gewonnen. Auf Grund der Untersuchungen von Griess, Kekulé, V. Meyer, Nietzki, Witt u. a., die die Ueberführung der letzteren in Azoverbindungen lehrten, entwickelte sich ein blühender Industriezweig, die Fabrikation der Azofarbstoffe, deren Bildungsweise und Konstitution so klar gelegt wurden, dass man mit Hilfe typischer Reaktionen eine unabsehbare Reihe wertvoller Farben darstellen konnte. Auch die Lehre von der Isomerie ist infolge jener Arbeiten durch viele wichtige Beobachtungen bereichert worden. Hierher gehören die merkwürdigen Umlagerungen von Hydrazokörpern in isomere Diamidokörper des Diphenyls und deren Homologen, von Diazoamido- in Amidoazoverbindungen.

Wie man nun allgemein zu diesen verschiedenen Azoverbindungen gelangt, soll in folgendem skizziert werden.

Da man mit jedem der für diesen Zweck üblichen Reduktionsmittel, wie Natriumamalgam, alkoholischem Kali

---

[1]) A. 85, 328.
[2]) Jahresber. d. Chem. 1863, 424.
[3]) Zeitschr. f. Chemie 1863, 678.
[4]) Lehrbuch d. Chemie II, 703.

oder Natron[1]) für sich oder mit Zinkstaub, Zinnoxydulnatronlösung u. a., je nach der Natur des das Ausgangsprodukt bildenden Nitrokörpers und der Reduktionszwischenprodukte Azoxy-, Azo- und Hydrazokörper darstellen kann, so liegt die Hauptschwierigkeit der Reindarstellung eines bestimmten Zwischenproduktes in der richtigen Wahl der für den gegebenen Fall geeignetsten Methode der Reduktion.

Azoxykörper.

Für Azoxykörper speciell hat Dechend[2]) ein Verfahren ausgearbeitet, das im wesentlichen darin besteht, dass Zinkstaub mit Lösungen verschiedener Salze, wie Chlorcalcium, Kaliumkarbonat, Kochsalz u. a. bei bestimmter wohl inne zu haltender Temperatur zur Wirkung gelangt.

Beim Nitrobenzol und vielen andern Körpern verläuft die Reaktion am sichersten, wenn man dasselbe in alkoholischer Lösung mit Natriummethylat einige Stunden am Rückflusskühler im Sieden erhält[3]).

Die reducierende Wirkung des Natriummethylates beruht darauf, dass es unter Ersatz von 2 H-Atomen im Alkoholradikal durch 1 O-Atom zu ameisensaurem Natrium oxydiert wird.

$$H.C\overset{H_2}{=}ONa + O_2 = H.COO\,Na + H_2O.$$

Der bei der ganzen Reduktion des Nitrobenzols zum Azoxybenzol vorsichgehende Prozess lässt sich demnach durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$4C_6H_5.NO_2 + 3H.CH_2ONa = 2\begin{matrix} C_6H_5N \\ | \\ C_6H_5N \end{matrix}\!\!>O + 3H.COONa + 3H_2O.$$

m-Dinitrobenzol gab nach Klinger und Pitschke, ebenfalls mit Natriummethylat reduciert, m-Dinitroazoxybenzol,

[1]) B. 21, 3139.
[2]) D. R. P. 43 230 u. B. 21 Ref. 677.
[3]) J. pr. Ch. 36, 93; B. 15, 865, 1575.

ohne nachweissbare Bildung eines Biazoxykörpers [1]).

Während Zinkstaub und Alkali o-Nitrotoluol zu o-Azoxytoluol reduciert, giebt es mit p-Nitrotoluol 2 isomere Azoxytoluole neben Azotoluol [2]).

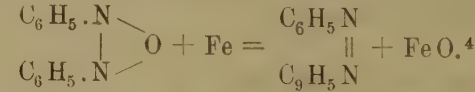
Von den bei den üblichen Darstellungsweisen als Verunreinigung hauptsächlich in Betracht kommenden Azo- und Hydrazoderivaten lassen sich letztere mit Mineralsäure beseitigen, während erstere durch Umkrystallisieren entfernt werden müssen.

Die Azoxykörper sind gelbe bis orangrote, krystallisierende Substanzen, die wie die Nitrokörper indifferenter Natur, aber nicht ohne Zersetzung destillierbar sind. Bei der Reduktion entstehen daraus zunächst Azokörper, dann Hydrazokörper und schliesslich 2 Mol. eines primären Amins.

Beim Erwärmen mit H_2SO_4 lagert sich das Azoxybenzol in das ihm isomere Oxyazobenzol um;

Azokörper.

Destilliert man einen Azoxykörper vorsichtig über Eisenspänen, so wird ihm das Sauerstoffatom entzogen und es bildet sich ein Azokörper:



Azokörper lassen sich natürlich auch direkt aus Nitrokörpern erhalten, wobei sich ihre Reingewinnung insofern vor den der Azoxykörper einfacher gestaltet, als zu weit

[1]) B. 18, 2552.
[2]) B. 22, 1172.
[3]) B. 14, 2617.
[4]) A. 12, 311; 207, 329.

gehende Reduktion nur zu den leicht zu beseitigenden Hydrazo- und Amidokörpern, führen kann. Im übrigen sind die Bedingungen, unter denen die verschiedenen Reduktionsmittel zur Anwendung gelangen, für jeden einzelnen Nitrokörpern verschieden zu gestalten.

Häufig genügt einfache Destillation mit alkoholischem Kali[1]), geeigneter ist meist die gleichzeitige Anwendung von Zinkstaub[2]).

Je mehr Methyl- oder Aethylgruppen in Nitrokörpern enthalten sind, um so schwieriger ist im alsgemeinen die Reduktion. Sie verläuft z. B. beim Nitrobenzol quantitativ, giebt aber schon bei Nitrotoluol, Nitroäthylbenzol weniger gute Ausbeute. Bei Nitroxylol und Nitromesytilen soll selbst Natriumamalgam, das im allgemeinen kräftiger wirkt als Zinkstaub und Alkali, fast gar kein Azoderivate liefern.

Als ein ganz allgemein anwendbares und sehr zuverlässiges Mittel zur Gewinnung von Azokörpern aus Nitrokörpern ist von Witt[3]) Zinnoxydulnatron oder - Kali vorgeschlagen worden, das, aus der dem Nitrokörper äquivalenten Menge Zinnchlorür ($SnCl_2 + 2\,H_2O$) und überschüssigem Alkali gebildet, bei Wasserbadtemperatur zur Anwendung gelangt. Die Reduktionswirkung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$2\,C_6H_5NO_2 + 4\,Sn\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_5N\\ \|\\ C_6H_5N\end{matrix} + 4\,Sn\begin{matrix}O\\ \diagdown ONa\\ \diagup ONa\end{matrix}.$$

Einige Nitrokörper wie Nitronaphtalin und Nitrochinolin lassen sich überhaupt nicht direckt in Azoderivate verwandeln Azonaphtalin z. B. muss aus Amidoazonaphtalin durch Ersatz der Amidogruppe duch Wasserstoff dargestellt werden[4]). Wieder andere Nitrokörper geben selbst bei Verwendung der

---

[1]) B. 10, 571.
[2]) B. 17, 465; Russ. Ges. 19, 406. B. 21, 3139.
[3]) Prometheus II, 640 u. B. 18, 2912.
[4]) B. 10, 571.

stärksten sauren Reduktionsmittel immer nur Azoderivate[1]) Auch durch Oxydation von Hydrazoverbindungen lassen sich Azokörper erhalten.

$$C_6H_5NH - NHC_6H_5 + O = C_6H_5N = NC_6H_5 + H_2O$$

Diese Methode wird besonders da Anwendung finden, wo eine gleichzeitige Verunreinigung mit Azoxy- und Hydrazoderivat nicht zu vermeiden ist und daher gleich auf ausschliessliche Entstehung von Hydrazokörper hingearbeitet wird, der dann durch Eisenchlorid oder H_2O_2 in einem Azokörper zurück verwandelt wird.

Die Azokohlenwasserstoffe sind orangerote bis rote krystallisierte Substanzen, die gewöhnlich ohne Zersetzung destilliert werden können. Bei der Reduktion entsteht zunächst ein Hydrazokörper und schliesslich ein Amin.

Amido- und Oxyazokörper.

Treten in die Azoverbindungen Amido- oder Hydroxylgruppen ein, so entsteht die wichtige Klasse der Amido- und Oxyazoverbindungen.

$C_6H_5 - N = N - C_6H_4.NH_2$ Amidoazobenzol

u.

$C_6H_5 - N = N - C_6H_4.OH$ Oxyazobenzol.

Die ersteren sind gleichzeitig Basen, die letzteren Phenole und Azokörper. Sie sind wie die Azobenzole gefärbte Substanzen, verdanken aber ihre enorme Wichtigkeit, wie oben schon ausgeführt ist, ihrem Farbstoffcharakter, d. h. ihrer Fähigkeit, sich aus Lösungen auf gebeizte oder ungebeizte Fasern zu übertragen.

Durch Eintritt der „auxochromen“ Gruppen NH_2 und OH ist der „chromogene“ Charakter des die „chromophore“ Gruppe enthaltenden Azokohlenwasserstoffs entwickelt worden[2]).

---

[1]) B. 19, 516.
[2]) B. 9, 522.

Amidoazobenzol kann durch Nitrieren von Azobenzol und Reduktion die entstandenen Monitroazobenzols dargestellt werden.

Oxyazobenzol entsteht aus Azoxybenzol durch Erwärmen mit H_2SO_4. Diese Methoden finden jedoch keine allgemeine Anwendung bei der Darstellung der Amido- und Oxyazoverbindungen.

Hierzu bedient man sich vielmehr der Diazoverbindungen mit denen uns Peter Griess seit 1859 bekannt gemacht hat, und die infolge ihrer leichten Darstellbarkeit aus durch Reduktion von Nitrokörpern entstandenen Aminen erst die ausgedehnte Verwertung der Amido- und Oxyazoverbindungen zu Farbstoffen ermöglicht haben.

Während es in der Fettreihe nur bei einer bestimmten Art von Amidoverbindungen [1]) geglückt ist, sie in Diazoverbindungen überzuführen, kann dies in der aromatischen Reihe allgemein mit primären Aminen geschehen. Die Eigenschaft der Diazotierbarkeit ist für die aromatischen Amine charakteristisch. Die aliphatischen primären Amine liefern mit salpetriger Säure unter Stickstoffentwicklung sofort einen Alkohol:

$$C_6H_5NH_2 + HONO = C_2H_5OH + N_2 + H_2O.$$

Aus den aromatischen Aminen dagegen entstehen unter denselben Bedingungen, wenn sie nämlich in mineralsaurer Lösung mit salpetriger Säure in der Kälte behandelt werden, erst als Zwischenprodukte die Diazoverbindungen, die dann leicht wieder in Hydroxylverbindungen übergeführt werden können.

$$C_6H_5NH_2.HNO_3 + HONO = C_6H_5.N_2.NO_3 + 2H_2O.$$

u. $$C_6H_5N_2.NO_3 + H_2O = C_6H_5.OH + N_2 + HNO_3.$$

In diesen Diazoverbindungen ist der einwertige Komplex $-N_2.X$ (X = Säurerest) mit einem C-Atom des Benzols verbunden. Ueber die Struktur desselben in den Säuresalzen soll hier nur soviel gesagt werden, dass die von Kekulé [2])

[1]) J. pr. Ch. [2] 38, 401.
[2]) Z. Chemie 1866, 689.

geschaffene Anschauung wonach ihr folgende Formel —N=N—X zukommt, jetzt allgemein der älteren Blomstrandschen Formel — $N\overset{N}{\underset{X}{<}}$ infolge neuerer Untersuchungen von Bamberger u. Hantzsch[1]) zu weichen beginnt, worin die stark basische Natur der — N_2-Gruppe einem fünfwertigen Stickstoffatom zugeschrieben wird.

An sich sind die Diazokörper nur wenig von Belang. Sie werden meist nicht isoliert. Ihre grosse Bedeutung für die aromatische Chemie liegt in den zahlreichen Umsetzungen, wozu sie unter Bildung vieler neuer Verbindungen befähigt sind.

Von diesen Umsetzungen sollen diejenigen, die die Substitution den N_2-Gruppe unter Austritt derselben als freien Stickstoffs durch die einwertigen Atome und Gruppen OH, OC_2H_5, CN, Halogen u. a. gemeinsam haben, keine Erörterung finden. Dagegen müssen diejenigen Reaktionen erwähnt werden, die unter Beibehaltung dieses Atomkomplexes vor sich gehen, weil sie mit der Darstellung der Oxy- und Amidoazokörper in naher Beziehung stehen.

Durch Einwirkung primärer und sekundärer aromatischer Amine auf Diazosalze entstehen die Diazoamidoverbindungen[2]), indem ein Aminwasserstoffatom der Amidogruppe durch den Diazorest ersetzt wird:

$$C_6H_5.N_2.Cl + C_6H_5NH_2 = C_6H_5N \quad N.NH.C_6H_5 + HCl.$$

Auch gemischte Diazokörper lassen sich herstellen, indem man das Diazoderivat eines Amins mit einem andern Amin kombiniert:

$$C_6H_5N_2.Cl + p-C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix} = C_6H_5.N=N.NH.C_6H_5.CH_3\ ^3)$$

Diese Kombination der Diazokörper tritt jedoch nur mit freien Aminen ein, weshalb man zu dem Gemisch der

---

[1]) B. 29. Ref. 93.
[2]) B. 14, 2448. u. 17, 641.
[3]) B. 20, 3005.

wässerigen Lösungen des salzsauren Amins und des Diazokörpers in molekularen Mengen noch Natriumacetat hinzufügt. Diazoamidoverbindungen entstehen auch, wenn salpetrige Säure auf überschüssiges freies Amin einwirkt. Den Mechanismus dieser Reaktion kann man sich so vorstellen, dass zunächst intermediär die Hydroxylverbindung des Diazokörpers entsteht, die sich sofort mit einem weiteren Molekül des Amins kombiniert:

$$C_6H_5NH_2 + HONO = C_6H_5N_2.OH + H_2O \text{ und}$$
$$C_6H_5.N_2.OH + H_2N.C_6H_5 = C_6H_5N = N.NHC_6H_5 + H_2O.$$

Von den Eigenschaften dieser Diazoamidoverbindungen soll hier nur die theoretisch und praktisch wichtige, schon von Kekulé und später von Baeyer und Jäger[1]) beobachtete Umlagerung in die isomeren Amidoazokörper erwähnt werden:

$$C_6H_5N = N.NH.C_6H_5 = C_6H_5N = N.C_6H_4.NH_2.$$

Diese Umlagerung vollzieht sich beim Diazoamidobenzol schon beim Stehen mit Alkohol, leichter aber bei Gegenwart einer geringen Menge salzsauren Anilins[2]). Hierbei wird die Gruppe $-NH.C_6H_5$ aus dem Diazoamidokörper ausgeschieden und vereinigt sich mit einem Kernwasserstoffatom des salzsauren Amins, während der Diazorest $C_6H_5N = N -$ in den Benzolkern des Amins eintritt:

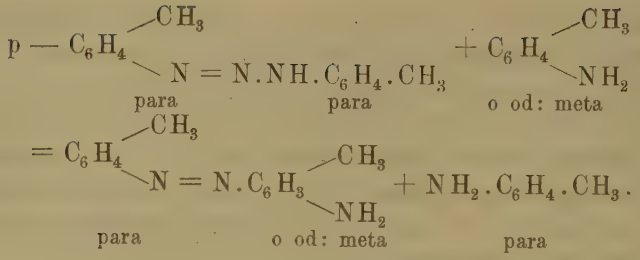
$$C_6H_5N = N.\boxed{N.HC_6H_5 + H.}C_6H_4.NH_2 =$$
$$= C_6H_5N = N.C_6H_4NH_2 + C_6H_5NH_2.$$

Da nun damit wieder Anilin entsteht, dass sich mit der Salzsäure vereinigt, ist nach Ablauf der Reaktion wieder salzsaures Anilin vorhanden, das von neuem den Diazokörper in den Azokörper überführt, so dass eine ganz kleine Menge Chlorhydrat zur Umwandlung beliebig grosser Mengen genügt.

Auch andre homologe Amine wirken in ganz gleicher Weise auf Diazoamidokörper ein. So entstehen aus p-Diazoamidotoluol mit salzsaurem m- oder o-Toluidin Azoderivate[3]).

---

[1]) B. 8, 151.
[2]) B. 19. Ref. 24.
[3]) B. 10, 664, 1156.



Diese Reaktion beweist zugleich bündig, dass der Verlauf der Umwandlung in der That in angegebenem Sinne vor sich geht.

Reduciert man Amidoazobenzol, so erhält man daraus p-Phenylendiamin und Anilin. Die Umsetzung ist demnach in der Parastellung zur Amidogruppe eingetreten. Dies ist bei freier Parastellung stets der Fall. Ist die Parastellung besetzt, so kann der Diazorest in die Orthostellung zur Amidgruppe eintreten. So bildet sich z. B. Orthoamidoazotoluol

allerdings ziemlich schwierig aus Diazoamidoparatoluol und Paratoluidin.

Die Amidoazokörper besitzen schwach basische Eigenschaften; die mit viel Wasser versetzten Salze werden z. T. dissociiert. [1])

Das salzsaure Amidoazobenzol kam früher als gelber Farbstoff (erster der Azoreihe) unter dem Namen „Anilingelb“ in den Handel. Heute ist es jedoch durch seine Mono- und Disulfosäurederivate, die in Form ihrer Alkalisalze unter dem Namen „Säuregelb“ oder „Echtgelb“ verwendet werden, verdrängt. Auch zur Darstellung der Indulinfarbstoffe verwendet man das Amidoazobenzol, indem man es mit salzsaurem Anilin zusammenschmilzt.

Während primäre und sekundäre Amine mit Diazosalzen zu Diazoamidoverbindungen zusammentreten, die erst

[1]) B. 17, 77.

in Amidoazokörper umgewandelt werden müssen, bilden tertiäre Amine und Metadiamine mit Diazosalzen direkt Amidoazoverbindungen [1]).

$$C_6H_5.N_2.Cl + C_6H_5N(CH_3)_2 = C_6H_5.N{=}N.C_6H_4N(CH_3)_2 + HCl$$

$$C_6H_5.C_2.Cl + C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} = C_6H_5N{=}N - C_6H_3\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + HCl.$$

Die erste Gleichung illustriert die Bildung von Amidoazoverbindungen, worin der Amidowasserstoff durch Alkyle substituiert ist, die zweite Gleichung die von Diamidoazokörpern.

Analog entstehen nun auch die Oxyazoverbindungen durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Phenole bei Alkaligegenwart:

$$C_6H_5.N_2Cl + C_6H_5.OK = C_6H_5.N{=}N.C_6H_4OH + KCl.$$

Nach diesen typischen Reaktionen stellt man die grosse Zahl der Amido- und Oxymonoazofarbstoffe dar, indem man die beiden Komponenten variiert. Statt vom diazotierten Anilin auszugehen, kann man andere Basen, wie o- und p-Toluidin, Xylidin, Cumidin, α und β-Naphtylamin u. a. oder deren verschiedene Derivate, vor allen deren wasserlösliche Sulfosäuren verwenden.

Zur Darstellung von Amidoazokörpern, den „Chrysoidinen", kann man diese statt mit Dimethylanilin oder mit m-Diamidobenzol mit andern tertiären oder m-Diaminen kombinieren oder „paaren". Andererseits kuppelt man sie zur Gewinnung von Oxyazokörpern, den „Tropaeolinen", mit anderen ein- oder mehrwertigen Phenolen wie z. B. mit den Kresolen, Naphtolen, mit Resorcin oder den Sulfosäuren dieser Phenole.

Zur Beantwortung der Frage, welches Wasserstoffatom des nicht diazotierten Komponenten mit dem Säurerest des

---

[1]) A. 137, 60; B. 3, 233; 10, 389, 654.

Diazokörpers bei der Bildung des Azofarbstoffes eingetreten ist, braucht man nur die Reduktionsprodukte desselben zu untersuchen. Bei energischer Reduktion z. B. mit Zinnchlorür und Salzsäure wird nämlich die doppelte Bindung: — N = N — gelöst und zwei Moleküle eines primären Amins nach folgender Gleichung gebildet:

$$C_6H_5 — N = N — C_6H_4 . N(CH_3)_2 + 2H_2 = C_6H_5NH_2 + H_2N . C_6H_4 . N(CH_3)_2 .$$

Man gewinnt nämlich einerseits das Amin, das diazotiert wurde, zurück, andererseits wird in den zweiten Komponenten eine Amidogruppe eingeführt. Ist nun die Konstitution dieses zweiten Spaltungsproduktes bekannt, so ist auch die Konstitution des Azofarbstoffes aufgeklärt. Es hat sich als allgemeine Regel ergeben, dass bei der Combination einer Diazoverbindung mit einem Amin oder Phenol in den meisten Fällen das zur Amido- oder Hydroxylgruppe in Parastellung befindliche Wasserstoffatom substituiert wird. Ist die Parastelle besetzt, so tritt der Diazorest in die Orthostellung ein.

Auch Azofarbstoffe mit zwei „chromophoren" Gruppen, die sogenannten Disazofarbstoffe, lassen sich darstellen, indem man Amidoazokörper diazotiert und die Produkte wiederum mit einem Amin oder Phenol kuppelt. So erhält man z. B. den „Biebricher Scharlach" indem man die Disulfosäure des Amidoazobenzols diazotiert und mit β-Naphtol kombiniert.

$$C_6H_4(SO_3H) — N = N — C_6H_3(SO_3H) — N = N — C_6H . OH .$$

Eine andere Methode der Darstellung von Diazofarbstoffen soll noch in folgendem Abschnitt erwähnt werden.

Hydrazokörper.

Das letzte Glied der durch Reduktion von Nitrokörpern erhaltenen, zwischen diesen und den Amidokörpern stehenden Reduktionsprodukte, worin noch Stickstoffbindung möglich ist, ist das der Hydrazokörper. Weiter gehende Reduktion

hat Aufhebung der Stickstoffbindung und Bildung von primären Aminen zur Folge.

Aus Azoverbindungen entstehen die Hydrazokörper durch Reduktion mit Schwefelammon oder mit Zinkstaub und Alkali[1]). Dieses Reduktionsmittel wirkt nach folgender Gleichung:

$$Zu + 2NaOH = Zu\begin{matrix}\diagup ONa \\ \diagdown ONa\end{matrix} + H_2.$$

Bei schwieriger reducierbaren Azokörpern wie z. B. beim o-Azotoluol empfiehlt sich auch Anwendung von Natriumamalgan in alkoholischer Lösung.

Auch durch direkte Reduktion von Nitrokörpern, gewöhnlich mit Zinkstaub und Alkali in alkoholischer Lösung lassen sich Hydrazokörper darstellen[2]). Dies ist auch die Methode ihrer technischen Gewinnung.

Die Mischungsverhältnisse von Alkohol, Zinkstaub und Natronlauge sind übrigens fast für jeden Körper verschieden.

Die Hydrazoverbindungen sind im Gegensatz zu den Azoxy- und vor allem zu den intensiv gefärbten Azoverbindungen farblos. Sie leiten sich vom Hydrazin $NH_2 — NH_2$ dadurch ab, dass in ihm je ein Wasserstoffatom der der beiden NH_2-Gruppen durch einen Phenylrest ersetzt ist. Jedoch ist der basische Charakter des Hydrazins durch die negativen Kohlenwasserstoffreste so geschwächt, dass die Hydrazokörper keine basischen Eigenschaften mehr zeigen und Salze von ihnen nicht bekannt sind. Oxydation bewirkt bei den Hydrazokörpern Uebergang zu den Azokörpern. Dies geht schon durch Einwirkung des Luftsauerstoffs vor sich. Beim Erhitzen zerfallen die Hydrazokörper in Azokörper und primäre Amine.

$$2C_6H_5 — NH — NH — C_6H_5 = C_6H_5 — N \equiv N — C_6H_5 + \\ + 2C_6H_5NH_2.$$

---

[1]) Z. 1868, 437.

[2]) B. 21, 3140.

Die wichtigste und charakteristischste Reaktion der Hydrazokörper ist die sogenannte Benzidinumlagerung,[1]) die bei der Einwirkung koncentrierter Säuren wie Salzsäure oder Schwefelsäure vor sich geht:

$$C_6H_5NH - NH - C_6H_5 = NH_2 \cdot C_6H_4 - C_6H_4 \cdot NH_2. =$$

Diamidophenyl oder Benzidin.

Ebenso entsteht z. B. das o-Tolidin,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \end{matrix} > C_6H_3 - C_6H_3 < \begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \end{matrix}$$

oder das o = Dianisidin,

$$\begin{matrix} CH_3O \\ NH_2 \end{matrix} > C_6H_3 - C_6H_3 < \begin{matrix} OCH_3 \\ NH_2 \end{matrix}.$$

Es entstehen also Derivate des Diamidodiphenyls, wie aus der Ueberführbarkeit der Reaktionsprodukte in Homologe des Diphenyls hervorgeht.

Die Umlagerung findet dabei hauptsächlich an der Parastellung zu den NH-Gruppen statt. Je mehr Seitenketten im Molekül des Hydrazokörpers vorhanden sind, um so schwieriger lässt sich die Umlagerung ausführen.[2]). Bei Anwesenheit von Amid- oder Hydroxylgruppen ist sie überhaupt nur beobachtet worden, wenn gleichzeitig eine Sulfogruppe vorhanden und die Hydroxylgruppe alkyliert ist.

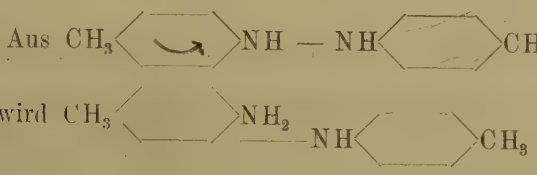
Auch aus Azokörpern direkt lassen sich Benzidinderivate bilden, wobei natürlich Hydrazobildung vorhergeht, indem man sie z. B. mit einer berechneten Menge salzsaurem Zinnchlorür, in Alkohol gelöst, übergiesst[3]).

$$C_6H_5N = NC_6H_5 + SnCl_2 + 2HCl = NH_2 - C_6H_4 \cdot C_6H_4 - NH_2 + SnCl_4.$$

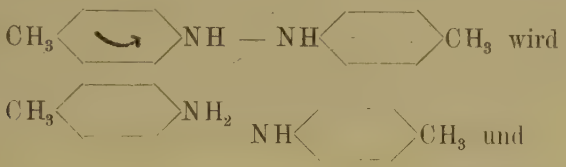
o- und m-Azotoluol werden damit schon durch kurzes Aufkochen in Diphenylbase umgewandelt, während p-Azotoluol mehrtägiges Stehen bei gewöhnlicher Temperatur er-

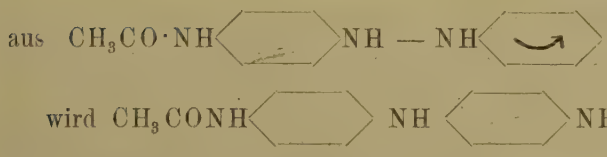
[1]) J. pr. Ch. 36.
[2]) B. 17, 476.
[3]) B. 15, 1530; 17, 464.

fordert. In diesem und in allen anderen Fällen, wo die Parastellung zu den NH-Gruppen besetzt ist, kann Benzidinumlagerung jedoch nicht eintreten. Hier bilden sich häufig durch die sogenannte „Semidinumlagerung“[1]) oder halbe Benzidinumlagerung Derivate des o- oder p-Amidophenylamins, in dem sich statt beider nur ein Benzolkern dreht;



Aus p-Hydrazotoluol wird o-Semidin (o-Amidoditotylamin)[2])

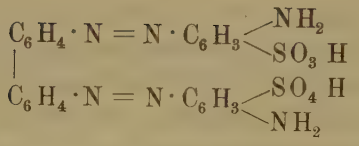




unter Bildung eines Parasemidins.

Das Benzidin unterscheidet sich vom Hydrabenzol dadurch, dass es eine starke zweisäurige primäre Base ist. Von besonderer Wichtigkeit ist es in der Farbstofftechnik, da die von ihm abgeleiteten Azofarbstoffe substantive Farbstoffe sind, d. h. ungebeizte pflanzliche Faser (Baumwolle) direkt färben, während bei den meisten anderen Azofarbstoffen die Faser erst gebeitzt werden muss. Nach dem ersten im Jahre 1884 aufgekommenen Vertreter dieser Farbstoffklasse, dem aus der Bisdiazoverbindung des Benzidins und der Naphtionsäure dargestellten Congorot:

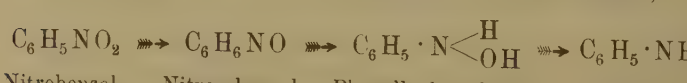
[1]) B. 26, 681, 688, 699; A. 287, 97.
[2]) B. 25, 1021.



bezeichnet man diese Farbstoffe als zur „Congoreihe“ gehörig.

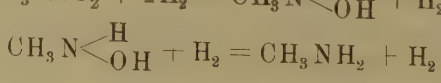
Reduktion eines Nitrokörpers zum Hydroxylamin.

Die im vorigen Abschnitt beschriebenen Azoxy-, Azo- und Hydrazokörper sind durch unvollständige Reduktion aromatischer Nitrokörper unter Zusammentritt zweier Moleküle entstanden und werden daher auch „dimolekulare Reduktionszwischenprodukte“ genannt. Daneben hat man in neuester Zeit zwei Körperklassen studiert, die ebenfalls als Produkte unvollständiger Reduktion aromatischer Nitrokörper und zwar eines Moleküls aufzufassen sind, und die daher „monomolekulare Reduktionszwischenprodukte“ heissen, z. B.



Nitrobenzol Nitrosobenzol Phenylhydroxylamin Anilin

Bei der Reduktion von Nitrokörpern der Fettreihe zu Aminen hatten schon vorher Hoffmann und V. Meyer[1]) und Kirpal[2]) als Zwischenprodukte das Auftreten von Alkylhydroxylaminen beobachtet:



Bei der Reduktion von Nitrokörpern der aromatischen Reihe ist die Bildung von Alphylhydroxylaminen zuerst von Bamberger und Wohl[3]) konstatiert worden, als sie Nitro-

[1]) B. 24, 3534.
[2]) B. 25, 1717.
[3]) B. 27, 1347, 1432, 1548; 28, 245, 1218.

benzol mit Zinkstaub in neutraler Lösung in Gegenwart gewisser Salze wie Chlorcalcium oder Salmiak behandelten. Auch Zinkamalgam und Aluminiumsulfat oder Aluminiumamalgam eignen sich für diesen Zweck[1]).

Das Phenylhydroxylamin verhält sich Säuren gegenüber wie eine Base. Erwärmt man es aber mit Mineralsäuren, so lagert es sich leicht in p-Amidophenol um[2]).

$$C_6H_5N\begin{matrix}H\\OH\end{matrix} \rightarrow p - C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}.$$

Reduktionsmittel verwandeln es in Anilin. Bei der Oxydation mit Luftsauerstoff giebt es Azobenzol. Energischer wirkende Oxydationsmittel wie Kaliumbichromat und Schwefelsäure führen es in Nitrosobenzol über. Diese Methode eignet sich auch am besten zur Darstellung von Nitrosokohlenwasserstoffen, die durch direkte Reduktion von Nitrokörpern bisher noch nicht dargestellt werden konnten[3]):

$$C_6H_5N\begin{matrix}H\\OH\end{matrix} + O = C_6H_5NO + H_2O.$$

Auch aus Anilin entsteht es durch Oxydation mittels des Einwirkungsproduktes von Schwefelsäure auf Persulfate in neutraler Lösung[4]) (Caros Reagenz). Die Nitrosokohlenwasserstoffe bilden fest farblose Krystalle, geschmolzen oder gelöst erscheinen sie smaragdgrün. Bei der Reduktion geben sie primäre Amine, bei der Oxydation Nitrokörper. Primäre Amine kombinieren sich mit ihnen zu Azokörpern:

$$C_6H_5NO + H_2N\cdot C_6H_5 = C_6H_5\cdot N = N\cdot C_6H_5 + H_2O.$$

Mit Hydroxylamin und Alkali reagieren Nitrosobenzol und andere im Kern substituierte Nitrosobenzole folgendermassen:

$$C_6H_5NO + H_2NOH + KOH = C_6H_5N{=}N\cdot OK + 2H_2O$$

---

[1]) B. 29, 494, 863, 2307.
[2]) B. 27, 1349.
[3]) B. 33, 113, 271.
[4]) Z. organ. Chemie 1898. 845; C. 1899, II, 190.

Dabei entsteht die Klasse der Isodiazoalkalisalze, die sich von den durch primäre Einwirkung von Alkali auf die Säuresalze der Diazoverbindungen entstandenen Diazoalkalisalzen trotz ihrer gleichen Zusammensetzung durch ihre grössere Stabilität und ihre Unfähigkeit, sich direkt mit Phenol in alkalischer Lösung zu Azofarbstoffen zu paaren, scharf unterscheiden. Auf Grund dieser Synthese schrieb ihnen Bamberger die durch die Kekulésche Formel: $C_6H_5N=N\cdot OK$ ausgedrückte Konstitution zu und schloss sich damit der Ansicht von Hantzsch an, der die Verschiedenheit der beiden Diazoalkaliverbindungen mit stereoisomeren Unterschieden der Konstitution erklärte, indem er den kuppelungsfähigen Diazoalkalisalzen die „Syn"-Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot N \\ \| \\ HO\cdot N \end{matrix}$$

den nicht kuppelungsfähigen Isodiazoalkalisalzen die „Anti"-Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot N \\ \| \\ N\cdot OK \end{matrix}$$

beimass.

Dabei leitete er beide Formen durch primäre und sekundäre Umlagerung von den nach dem Blomstrandschen Diazoniumtypus gebauten Säuresalzen der Diazoverbindungen:

$C_6H_5N{=}N{<}_{Cl}$ ab, wozu sie beide durch Säuren wieder übergeführt werden können[1]).

Elektrolytische Reduktion aromatischer Nitrokörper.

Zu den drei auf rein chemischer Grundlage beruhenden Reduktionsmethoden von aromatischen Nitrokörpern in saurer, alkalischer und neutraler Lösung gesellt sich noch eine vierte, die elektrolytische. Allerdings hat sich die Ver-

[1]) B. 27, 679; 28, 444, 1218, 1734, 2002; 30, 71; 29, Ref. 93.

wertung elektrolytisch entwickelten Wasserstoffs in statu nascendi zur Reduktion organischer Verbindungen[1]) praktisch bisher noch nicht viel Erfolge errungen. Es liegt dies hauptsächlich an den weit grösseren Schwierigkeiten, bei organischen Substanzen die Reaktion beliebig zu leiten. Die Faktoren Stromdichte, Stromspannung, Temperatur, Reaktionsdauer und Elektrodenmaterial spielen hier eine weit grössere Rolle als bei den anorganischen Körpern. Dass elektrische Reduktionsmethoden jedoch auch hier bald ausgedehntere Anwendung finden werden, ist auf Grund der neueren Untersuchungsergebnisse, durch die man einen vollständigen Einblick in deren Verlauf gewonnen hat, mit Sicherheit anzunehmen.

Ebenso wie man einen Nitrokörper mehrere Reduktionsstufen durchlaufen lassen kann, wenn man ihn mit immer kräftigeren Reduktionsmitteln behandelt, so lässt sich dies auch durch Erhöhung des Potentials an der Kathode bewirken[2]).

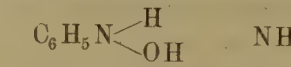
Elbs erhielt bei Anwendung einer Bleikathode in mässig saurer Lösung aus Nitrobenzol über Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin hauptsächlich Anilin in guter Ausbeute[3]). Häussermann erhielt[4]) in alkalischer Lösung aus Nitrobenzol ausser etwas Hydrazobenzol Benzidin (zusammen etwa 60 % der theorethischen Ausbeute). In mit Alkohol verdünnter Schwefelsäure erhielt er bei Anwendung von Platinkathoden Benzidinsulfat und Azoxylbenzol. Auch bei 60° bildeten sich nur Spuren von Anilin[5]).

Merkwürdig erscheint auf den ersten Blick der Verlauf der elektrolytischen Reduktion von Nitrokörpern in stark schwefelsaurer Lösung[6]). Hier wird nicht nur die Nitrogruppe zur Amidogruppe reduciert, sondern es tritt auch in

[1]) D.R.P. 21131.
[2]) Hollemann, Lehrb. der organ. Chemie. 2. Aufl., S. 333
[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie 2, 474.
[4]) Chem. Z. 1893, 129.
[5]) Chem. Z. 1893, 200.
[6]) B. 26, 1844, 2810. 27, 1927. 29, 3040.

Parastellung zu dieser, wenn sie frei ist, eine Hydroxylgruppe.

Aus Nitrobenzol z. B. wird p-Amidophenol. Nach dem Bekanntwerden des Phenylhydroxylamins und dessen charakteristischen Umlagerungsfähigkeit zu p-Amidophenol lag jedoch die Erklärung auf der Hand. Es bildet sich eben zunächst durch Reduktion dieser Körper, der sich dann unter dem Einfluss der Schwefelsäure zu p-Amidophenol umlagert:



In salzsaurer Lösung bildet sich — vielleicht auf einem ähnlichen Wege — p-Chloranilin[1]).

[1]) B. 29, 1894.

Experimenteller Teil.

Den von A. Ladenburg 1877[1]) zuerst analysierten und beschriebenen 2-6-Dinitrothymoläthyläther, dessen Konstitution Mazarra[2]) aufgeklärt hat, habe ich partiell und total zu reduzieren versucht und bin dabei zu nachstehenden Resultaten gelangt.

Um aus Thymol den genannten Aether darzustellen, hat sich schliesslich folgende Methode als die beste erwiesen.

Das nach Mazarra[3]) dargestellte Dinithrothymol wird zunächst durch Kochen mit Kalilauge in das in heisser Lösung ungemein anhaftend (etwa nach Wachholder) riechende in roten Nadeln krystallisierende Kaliumsalz verwandelt und dieses durch wiederholtes Umkrystallisieren aus etwas Kali enthaltender Lösung gereinigt.

Die bisher übliche Darstellung des Aethyläthers durch Erhitzen dieses Kaliumsalzes mit molekularen Mengen Aethyljodid[4]) oder Aethylbromid[5]) im Einschmelzrohr während einiger Stunden auf 140—150° lieferte nur unbefriedigende Ausbeuten. Ich habe sie daher dahin modifiziert, dass ich das Kaliumsalz durch Silbernitrat in nicht allzu konzentrierter Lösung in das in Wasser sehr schwer lösliche, citronengelbe Silbersalz verwandelte. Dasselbe wurde auf dem Thonteller

---

[1]) B. 10, 1218. [1877].
[2]) Gaz. chim. 19, 160—168.
[3]) Gaz. chim. 20, 140—149.
[4]) B. 10, 1218, [1877].
[5]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 15, 404 (1877) — E. Carstanjen.

abgepresst und im Trockenschrank sorgfältig getrocknet. Dabei durfte die Temperatur 110° nicht übersteigen, weil darüber hinaus bisweilen explosionsartige Zersetzung eintrat. Nach Zusatz von soviel Alkohol, dass ein Brei entstand, fügte ich nun zu dem Silbersalz etwas mehr als die berechnete Menge Aethyljodid. Die sofort vor sich gehende Umsetzung führte ich durch einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zu Ende. Nach dem Abdestillieren des etwa noch vorhandenen Aethyljodids und Absaugen des gebildeten Jodsilbers krystallisierte der Dinithrothymoläthyläther in beinahe farblosen, wohlausgebildeten, bei der blossen Betrachtung monoklin erscheinenden Tafeln aus, die, nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol getrocknet schneeweiss ersehienen und den Schmelzpunkt: 53—54° zeigten.

Amidonitrothymoläthyläther.

$$C_6H(CH_3)(OC_2H_5)(C_3H_7)(NO_2)\cdot NH_2.$$

Die partielle Reduktion des Dinitrothymoläthyläthers nahm ich nach der von Anschütz und Häusler angegebenen Methode[1]) vor. 10 gr. Dinitrothymoläthyläther wurden in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und ganz allmählich mit 25,2 gr. Zinnchlorür, der zur Reduktion einer Nitrogruppe theoretisch erforderlichen Menge, in alkoholischer, mit Salzsäuregas gesättigter Lösung unter lebhaftem Schütteln und guter Kühlung versetzt. Nach etwa zwölfstündigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und unter sorgfältiger Kühlung Natronlauge im Ueberschuss hinzugefügt. Nach dem Durchschütteln hatte sich der in Freiheit gesetzte Nitroamidothymoläthyläther als gelbe pulverige Masse auf der Oberfläche der klaren Zinnlösung scharf abgesetzt und konnte abgesaugt und gewaschen werden. Zur Reinigung, besonders von noch

[1]) B. 19, 2161 [1886].

unverändertem Dinitrothymoläthyläther, stellte sich die Umwandlung des Aethers in das salzsaure Salz als notwendig heraus, die durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure ausgeführt wurde. Beim Erkalten der filtrierten Lösung krystallisierte in fast weissen Nadeln der salzsaure Amidonitrothylmoläthyläther aus. Nach dem Waschen desselben mit salzsäurehaltigem Wasser wurde der Amidonitroäther durch Erwärmen mit Kaliumcarbonatlösung wieder in Freiheit gesetzt und mehrfach aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Er stellt so glänzend gelbe, in heissem Wasser zu einem Oel schmelzende, in Aether und Kohlenstoff leicht lösliche Stäbchen dar, die aus heissem absolutem Alkohol in rhombischen Tafeln ausfallen, und hat den Schmelzpunkt: 111—112°. Ausbeute etwa 6—7 g.

0,1177 g. Substanz: 0,2617 g. CO_2,
0,0839 g. H_2O —

0,1572 g. Substanz: 16 ccm. N (10°, 756 mm.)

$C_{12}H_{18}N_2O_3$.

Berechnet: C 60,45. H 7,62. N 11,79.
Gefunden: „ 60,65. „ 7,98. „ 12,17.

Die Salze der Base, von denen ich das Chlorhydrat und das Sulfat darstellte, zeichnen sich durch ihre leichte Zerlegbarkeit durch reines Wasser unter Regenerierung der gelben Base aus.

Das salzsaure Salz.

$C_6H(CH_3)(NO_2)(OC_2H_5)(C_3H_7)\cdot NH_2\cdot HCl$,

durch Lösen der Base in heisser verdünnter Salzsäure gewonnen, stellt rein weisse Nadeln dar, die in Alkohol löslich, in Aether unlöslich sind, unscharf gegen 195° schmelzen und sich bei 200° zersetzen.

0,1410 g. Substanz: 0,0735 g. AgCl

$C_{12}H_{19}N_2O_3Cl$.

Berechnet: Cl 12,90.
Gefunden: „ 12,89.

Ein schwefelsaures Salz durch Lösen der Base in absolutem Alkohol, Versetzen mit Schwefelsäure und viel Aether nach geraumer Zeit in weissen, seidenartigen Nadeln erhalten, wird schon beim Trocknen im Vakuumexsiccator wieder gelb. Eine Analyse wurde nicht gemacht.

Der Acetylamidonitrothymoläthyläther.

$C_6H(CH_3)(NO_2)(OC_2H_5)(C_3H_7)\cdot NH\cdot COCH_3$,

wird durch Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid im Wasserbade dargestellt. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus heissem verdünntem Alkohol stellte er sich dar in Form weisser Nadeln vom Schmelzpunkt: 119°.

0,1653 g. Substanz: 0,3532 g. CO_2,
0,1083 g. H_2O:

$C_{14}H_{20}N_2O_4$.

Berechnet: C 59,95. H 7,19.
Gefunden: „ 59,94. „ 7,32.

Der Benzoylamidonitrothymoläthyläther.

$C_6H(CH_3)(NO_2)(OC_2H_5)(C_3H_7)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$

bildet sich beim Zutropfen von Benzoylchlorid zur freien Base unter Selbsterwärmen. Nach kurzem Erwärmen im Wasserbade, sorgfältigem Zerstören des überschüssigen Benzoylchlorids durch mehrmaliges Auskochen mit verdünnter Natronlauge und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhielt ich die Verbindung in Form weisser, in Aether löslicher Nadeln vom Schmelzpunkt: 138°.

0,1519 g. Substanz: 0,3694 g. CO_2,
0,0911 g. H_2O.

$C_{19}H_{22}N_2O_4$.

Berechnet: C 66,62. H 6,48.
Gefunden: „ 66,34. „ 6,71.

Brom-amido-nitro-thymoläthyläther.

$C_6Br(CH_3)(OC_2H_5)(C_3H_7)(NO_2)\cdot NH_2$.

Der in Schwefelkohlenstoff gelöste Amidonitrothymoläthyläther wurde im Verhältniss von 1 Mol. zu 2 Atomen mit Brom versetzt. Sofort fiel ein schneeweisser Körper, das bromwasserstoffsaure Salz des Bromsubstitutionsproduktes, aus, das, abgesaugt und mit Schwefelkohlentsoff gewaschen, nach dem Trocknen auf dem Wasserbade aus heissem Chloroform umkrystallisiert und in weissen Nadeln erhalten wurde. Hieraus bildete sich beim Erwärmen mit Kaliumcarbonatlösung der freie Bromamidonitroäther. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wobei er häufig ölig ausfiel, stellte er glänzend goldgelbe, auch in Aether und Schwefelkohlenstoff lösliche, rhombische Tafeln dar und zeigte den Schmelzpunkt: 75°.

0,1720 g. Substanz: 0,2872 g. CO_2,
0,0875 g. H_2O. —
— 0,1865 g. Substanz: 0,1112 g. AgBr.

$C_{12}H_{17}N_2O_3Br$.

Berechnet: C 45,40. H 5,40. Br 25,21.
Gefunden: „ 45,55. „ 5,69. „ 25,38.

Noch schwächer basisch als der Amidonitroäther, bildet der Bromamidonitroäther mit Säuren in wässriger Lösung keine Salze mehr.

Das salzsaure Salz konnte aber leicht erhalten werden, wenn man den Bromamidonitrothymoläthyläther in Aether löste und trockenes Salzsäuregas einleitete. Es schied sich dabei sofort in weissen Nadeln ab, die sich, mit Aether gewaschen, unter Gelbwerden wieder allmählich in die Base erwandelten. Mit salzsäurehaltigem Aether gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet, sehmolz es, unter Zersetzung gegen 156°.

Der Acetylamidonitrobromthymoläthyläther konnte durch Acetylieren unter gewöhnlichen Bedingungen nicht erhalten werden.

Der Benzoylamido-nitro-bromthymoläthyläther,

$$C_6Br\cdot(CH_3)(OC_2H_5)(C_3H_7)(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5,$$

bildete sich dagegen leicht beim Erwärmen des Körpers mit Benzoylchlorid. Nach der üblichen Reinigung krystallisierten schliesslich aus heissem, verdünntem Alkohol weisse, quadratische Blättchen, die bei 171° schmolzen und beim längeren Liegen an der Luft gelb wurden.

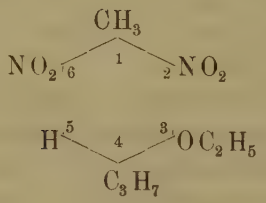
0,1847 g. Substanz: 0,3645 g. CO_2,
0,0885 g. H_2O.

$C_{19}H_{21}N_2O_4Br$.

Berechnet: C 54,13. H 5,03.
Gefunden: „ 53,83. „ 5,36.

Bestimmung der Konstitution des erhaltenen Nitroamidothymoläthyläthers.

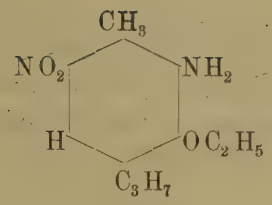
Der nach oben angegebener Methode dargestellte Dinitrothymoläthyläther, dem nach Mazarra[1]) die Konstitution

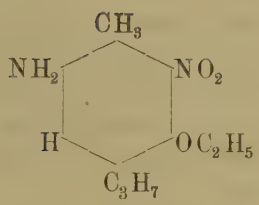


zukommt, liefert bei der partiellen Reduktion, da das Produkt derselben einheitlich ist, entweder einen Körper von der Konstitution a) oder b).

---

[1]) Gaz. chim. XIX, 160—168 und XX, 140—149.

a) 

b) 

Um dies zu entscheiden, ersetzte ich die Amidogruppe durch Wasserstoff, wobei ein Nitrothymoläthyläther entstehen musste, der die Nitrogruppe entweder in 2- oder in 6-Stellung enthält. Da der 6-Nitrothymoläthyläther und ebenso der daraus dargestellte 6-Acetylamidothymoläthyläther[1]) bekannt sind, so liess sich durch Vergleich des von mir dargestellten Nitro- und Acetylamido-Aethers mit diesen leicht ein zwingender Schluss auf die Stellung der Nitro- bezw. Amido-Gruppe und damit auch auf die Konstitution des Nitroamidothymoläthyläthers ziehen. Um die Vergleichsobjekte zu vermehren, versuchte ich noch, den salzsauren 6-Amidothymoläthyläther, dessen Platinsalz und die Benzoylverbindung, sowie die entsprechenden Verbindungen des von mir erhaltenen Aethers darzustellen. Dies ergab folgende Einzelheiten.

Nitrothymoläthyläther.

Der Ersatz der Amidogruppe in dem fraglichen Amidonitroäther durch Wasserstoff geschah durch Diazotieren der heissen schwefelsauren Lösung in absolutem Alkohol mit Natriumnitrit. Das Reaktionsprodukt, das schliesslich eine dunkelgrüne Farbe angenommen hatte, wurde von der Hauptmenge des Alkohols und des entstandenen Aethylnitrits durch Erwärmen auf dem Wasserbade befreit und mit Wasser versetzt, das ein dunkelbraunes Oel abschied. Dasselbe war mit Wasserdämpfen flüchtig und stellte, mit Aether aufgenommen und mit Chlorcalcium getrocknet, nach

[1]) L. und E. Hoffmann, Verfahren zur Darstellung von Thymacetin (D. R, P. 67568 vom 1. November 1891, Kl. 12).

dem Verdunsten des Aethers eine hellgelbe Flüssigkeit dar, die auch in einer Kältemischung nicht erstarrte. Der erhaltene Körper war offenbar ein Nitrothymoläthyläther, den ich aber nicht näher untersuchte, da ich ihn weiter verarbeiten wollte und mir nur wenig davon zur Verfügung stand.

Der entsprechende bekannte 6-Nitrothymoläthyläther, den ich ebenfalls mit alkoholischer Kalilauge und Aethyljodid aus 2-Nitrothymol, nach Schiff[1]) über 6-Nitrosothymol durch Oxydation mit alkalischer Ferricyankaliumlösung erhalten, darstellte, ist in Alkohol und Aether löslich und bildet hellgelbe, rhombische Platten, die bei 60—61° schmelzen.

Salzsaurer Amidothymoäthyläther.

$C_6H_2(CH_3)(OC_2H_5)(C_3H_7)\cdot NH_2\cdot HCl$.

Den von mir erhaltenen ölförmigen Nitrothymoläthyläther unterwarf ich nun in verdünntem Alkohol der Reduktion mit Zinn und Salzsäure. Die Reduktion war in etwa $1^1/_2$ Stunden beendet. Nach dem Verjagen der Hauptmenge des Alkohols krystallisierte in gut ausgebildeten kurzen Nadeln das Zinnchlorürdoppelsalz des entstandenen Amidothymoläthyäthers aus, das ich nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure mit Schwefelwasserstoff zerlegte. Das ausgeschiedene gelbe Zinnsulfür wurde abfiltriert und das klare Filtrat bis zur beginnenden Krystallbildung eingedampft. Beim Erkalten krystallisierte der salzsaure Amidothymoläthyläther in wohlausgebildeten, schneeweissen Nadeln aus. Dieselben wurden aus salzsäurehaltigem Wasser, worin sie ziemlich leicht löslich sind, umkrystallisiert und zeigten schliesslich etwas undeutlich den Schmelzpunkt 204° mit darauffolgender Zersetzung.

0,1298 g. Substanz: 0,2970 g. CO_3,
0,0885 g. H_2O. —

[1]) B. 8, 1500 [1875].

0,1876 g. Substanz: 0,1185 g. AgCl.

$C_{12}H_{20}NOCl$.

Berechnet: C 62,71. H 8,78. Cl 15,43.

Gefunden: „ 62,42. „ 8,88. „ 15,62.

Das Platindoppelsalz.

$(C_{12}H_{19}NO \cdot HCl)_2 PtCl_4$,

entsteht beim Versetzen der mit Salzsäure angesäuerten Lösung des salzsauren Salzes mit überschüssigem Platinchlorid in der Kälte zuerst als pulveriger Niederschlag, der sich nach längerem Stehen in rötlich-gelbe Nadeln umwandelt. Mit Wasser erwärmt, zersetzt sich das Doppelsalz. In Alkohol gelöst und mit Aether gefällt, zeigt es den Schmelzpunkt 169—170° unter Zersetzung.

0,1512 g. Substanz: 0,0371 g. Pt.

$C_{24}H_{40}N_2O_2Cl_6Pt$.

Berechnet: Pt 24,47.

Gefunden: „ 24,54.

Das entsprechende salzsaure Salz des

6-Amidothymoläthyläthers,

$C_6H_2(CH_3)(OC_2H_5)(C_3H_7) \cdot NH_2 \cdot HCl$,

wurde aus dem 6-Nitrothymoläthyläther wie das obige salzsaure Salz dargestellt. Die Reduktion ging ziemlich schwierig vor sich. Nach Beendigung derselben krystallisierte beim Erkalten des Filtrates sofort das salzsaure Salz des 6-Amidothymoläthyläthers, das — aus heissem salzsäurehaltigem Wasser, worin es sehr schwer löslich ist, umkrystallisiert — lange, weisse Nadeln darstellte. In Alkohol gelöst und mit Aether gefällt zeigte es undeutlich den Schmelzpunkt 227—220° unter Schwärzung und Zersetzung.

0,1470 g. Substanz: 0,3376 g. CO_2,

0,1186 g. H_2O.

$C_{12}H_{20}NOCl$.

Berechnet: C 62,71. H 8,78.

Gefunden: „ 62,65. „ 9,03.

Ein Platindoppelsalz konnte nicht dargestellt werden, da das zugesetzte Platinchlorid unter Grünfärbung der Flüssigkeit fast augenblicklich reduziert wurde.

Die Acetylverbindung des fraglichen Amidothymoläthyläthers,

$C_6H_2(CH_3)(OC_2H_5)C_3H_7)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$,

wurde erhalten beim Erwärmen des salzsauren Salzes mit Essigsäureanhydrid und trocknem Natriumacetat auf dem Wasserbade. Ein höheres Erhitzen führte Verharzung herbei. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol fiel die Acetylverbindung in weissen, feinen, in Aether leicht, in Wasser sehr schwer löslichen Nadeln aus vom Schmelzpunkt 109°.

0,1763 g. Substanz: 0,4598 g. CO_2,

0,1448 g. H_2O. —

0,1530 g. Substanz: 8,8 ccm. N (22°, 742 mm.)

$C_{14}H_{21}NO_2$.

Berechnet: C 71,43. H 9,00. N 5,97.

Gefunden: „ 71,14. „ 9,19. „ 6,40.

Der entsprechende 6-Acetylamidothymoläthyläther,

$(CH_3\cdot CO\cdot NH)C_6H_2(CH_3)(OC_2H_5)\cdot C_3H_7$,

der, von L. und E. Hoffmann[1]) aus dem 6-Nitrothymoläthyläther mit Zinn und Eisessig dargestellt, unter dem Namen Thymacetin kurze Zeit dem Arzneischatz angehörte und auch von mir aus dem salzsauren 6-Amidothymoläthyläther mit Essigsäureanhydrid und trocknem Natriumacetat

[1]) D.R.P. 67568, Kl. 12.

erhalten wurde, krystallisierte aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt: 136°.

Die Benzoylverbindung des zu bestimmenden Amidothymoläthyläthers,

$$C_6H_2(CH_3)(OC_2H_5)(C_3H_1)(NH\cdot CO\cdot C_6H_5).$$

ist aus dem salzsauren Salz mit Benzoylchlorid leicht darzustellen und krystallisiert aus heissem verdünntem Alkohol worin sie leicht löslich ist, in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 144° aus. Sie konnte aus Materialmangel nicht in gewünschtem Maasse gereinigt werden.

0,1409 g. Substanz: 0,3925 g. CO_2,
0,1007 g. H_2O.

$C_{19}H_{23}NO_2$.

Berechnet: C 76,71. H 7,80.
Gefunden: „ 75,99 „ 8,00.

Der 6-Benzoylamidothymoläthyläther,

$$(C_6H_5\cdot CO\cdot NH)C_6H_2(CH_3)(OC_2H_5)\cdot C_3H_7,$$

zeigt, in gleicher Weise wie die letzte Verbindung dargestellt, aus heissem verdünntem Alkohol, worin er ziemlich schwer löslich ist, in Form weisser Nadeln erhalten, einen Schmelzpunkt: 151—152°.

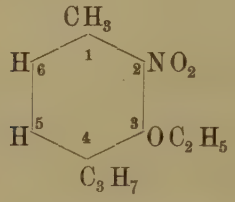
0,1318 g. Substenz: 0,3710 g. CO_2,
0,0945 g. H_2O.

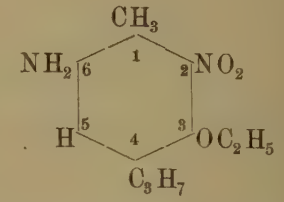
$C_{19}H_{23}NO_2$.

Berechnet: C 76,71. H 7,80.
Gefunden: „ 76,78. „ 8,02.

Die eben angeführten Thatsachen zeigen ohne Weiteres dass der Amidothymoläthyläther, der sich von dem von mir dargestellten Amidonitroäther ableitet und den zum Vergleich zugezogenen Verbindungen zu Grunde liegt, nicht identisch ist mit dem 6-Amidothymoläthyläther. Die Amidogruppe

des Ersteren muss also die 2-Stellung inne haben. Der Nitrothymoläthyläther, aus welchem der 2-Amidoäther hervorgegangen ist, hat somit die Konstitution I.

I. 

II. 

Daraus folgt, dass der Amidonitroäther, der durch Ersatz der Amidogruppe durch Wasserstoff den 2-Nitrothymoläthyläther liefert und durch partielle Reduktion des 2-6 Dinitrothymoläihyläthers entsteht, die Konstitution II besitzt.

Partielle Reduktion des 2:6-Dinitrothymoläthyläthers mit alkoholischem Schwefelammonium.

Anschütz und Häusler[1]) hatten die Beobachtung gemacht, dass bei der partiellen Reduktion des o,-p-Dinitrotoluols mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung das bei 104—105° schmelzende o-Amido-p-Nitrotoluol entsteht, während mit alkoholischem Schwefelammonium hauptsächlich das bei 78° schmelzende p-Amido-o-Nitroluol gebildet wird. Dies veranlasste mich zu untersuchen, ob auch beim Dinitrothymoläthyläther die interessante Thatsache eintritt, dass durch Zinnchlorür in alkoholischer Salzsäure gerade die Nitrogruppe reduziert wird, die das alkoholische Schwefelammonium verschont, ob ich also bei der partiellen Reduktion des Dinitroäthers mit Schwefelammonium zum 2-Amido-6-Nitrothymoläthyläther gelangen könnte. Die Reduktion geschah in üblicher Weise.

Das Reaktionsprodukt wurde schliesslich mit Wasser versetzt, wobei sich ein gelber, pulverförmiger Körper ab-

[1]) B. 19, 2161 [1886].

schied. Das Gemisch dieses Körpers und des während des Schwefelwasserstoff-Einleitens ausgefallenen Schwefels wurde abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure erwärmt, die den Ersteren bald löste. Beim Erkalten der filtrierten Lösung schieden sich weisse Nadeln ab, die beim Waschen mit Wasser wie der 2-Nitro-6-Amidothymoläthyläther gelb wurden und sich beim Erhitzen mit Kaliumcarbonatlösung in ein gelbes, allmählich schmelzendes Pulver verwandelten. Nach dem Umkrystallisieren des beim Erkalten wieder fest gewordenen Körpers aus heissem verdünntem Alkohol, stellte er gelbe flache Stäbchen vom Schmelzpunkt: 111—112° dar. Da auch das Acetylierungsprodukt weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 119° bildete, konnte das entstandene Reaktionsprodukt als 2-Amido-6-Nitrothymoläthyläther angesprochen werden. Alkoholisches Schwefelammonium greift also in diesem Falle dieselbe Nitrogruppe an wie Zinnchlorür in salzsaurer alkoholischer Lösung.

Totale Reduktion des 2:6-Dinitrothymoläthyläthers.

Das von Ladendurg zuerst analysierte Produkt der totalen Reduktion des 2:6-Dinitrothymoläthyläthers[1]), der salzsaure Diamidothymoläthyläther, lieferte bei der Analyse keine mit den berechneten übereinstimmenden Resultate. Ich wersuchte daher nochmals, analysenreines Material darzustellen. Die Reduktion und Gewinnung des Reduktionsproduktes geschah nach Carstanjen[2]) mit Zinn und Salzsäure, Entfernen des Zinns aus dem entstandenen Zinnchlorürdoppelsalz mit Schwefelwasserstoff nnd Verdampfen der verdünnten Salzsäure unter Schwefelwasserstoff-Einleiten bis zur Krystallisation. Nur modifizierte ich diese allgemein übliche Reduktionsmethode dahin, dass ich den Dinitrokörper in Alkohol löste nnd dann Zinn und Salzsäure einwirken liess, wobei die Reduktion in etwa $^3/_4$ Stunden beendigt war, während

[1]) B. 10, 1218 [1877].
[2]) Journ. für prakt. Chem. [2] 15, 407 [1877].

sie ohne Alkohol mehrere Tage dauerte. Zur Reinigung des hierbei entstandenen salzsauren Diamidoäthers löste ich ihn nach einmaligem Umkrystallisieren aus konzentrierter Salzsäure in Alkohol und fällte ihn mit Aether, wobei er sich augenblicklich wieder abschied. Von dem bald tiefvioletten Alkoholäthergemisch abgesaugt, stellte der Körper ein schneeweisses Pulver dar, das aber schon beim Nachwaschen mit Aether und noch mehr beim Trocknen im Vacuumexsiccator violett wurde. Der Körper schwärzt sich bei 215°, um bei etwa 230° unter Gasentwicklung sich zu zersetzen. Die Verbrennung des violettgefärbten Körpers gab folgende Zahlen, die allerdings auch nur annähernd auf die Formel:

$$(HCl \cdot NH_2)_2 C_6H(CH_3)(OC_2H_5) \cdot C_3H_7 = C_{12}H_{22}ON_2Cl_2$$

stimmten.

0,1687 g. Substanz: 0,3067 g. CO_2,
0,1200 g. H_2O.

Berechnet: C 51,22. H 7,89.

Gefunden: „ 49,59. „ 7,96.

Nochmals aus alkoholischer Lösung mit Aether gefällt und mit Schwefelwasserstoff-haltigem Aether gewaschen, ergab das Salz bei der Chlorbestimmung nachstehende Zahlen:

0,3330 g. Substanz: 0,3364 g. AgCl.

Berechnet: Cl 25,21. Gefunden: Cl 24,98.

Tetracetyldiamidothymoläthyläther,
$C_6H(CH_3)(OC_2H_5) \cdot (C_3H_7) \cdot [N(CH_3CO)_2]_2$.

Bei einem Versuch durch Acetylieren ein gut charakterisiertes Derivat des Diamidothymoläthyläthers darzustellen, gelangte ich zu einer Verbindung, in welcher sämtliche vier Wasserstoffatome durch die Acetylgruppe ersetzt sind. Die Acetylierung geschah in der Weise, dass das salzsaure Salz mit berechneten Mengen trocknen Natriumacetats, sowie mit Essigsäureanhydrid im Ueberschuss versetzt und damit etwa 2 Stunden am Rückflusskühler in schwachem Sieden erhalten

wurde. Die anfangs tiefviolette Reaktionsmasse wurde dabei farblos. Der durch Auskochen mit Wasser erhaltene Auszug schied beim Erkalten einen farblosen, festen Körper ab, der, mehrfach aus verdünntem heissen Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 146° hatte und weisse Schuppen bildete.

0,1356 g. Substanz: 0,3170 g. CO_2
0,0930 g. H_2O.
0,2228 g. Substanz: 15,2 ccm N(16°, 760 mm).

$C_{20}H_{28}O_5N_2$,

Berechnet: C 63,78 H 7,50 N 7,46
Gefunden: „ 63,77 „ 7,68 „ 7,95.

Titelabkürzungen.

A. = Liebigs Annalen der Chemie.
B. = Berichte der deutsch. chemisch. Gesellschaft i. Berlin.
B. Par. = Bulletin de la Société Chimique de Paris.
C. = Chemisches Centralblatt.
Ch. N. = Chemical News, London.
D. R. P. = Deutsches Reichspatent.
J. pr. Ch. = Journal für prakt. Chemie.
M. Ch. = Wiener Monatshefte für Chemie.
Pogg. Ann. = Poggendorfer Annalen der Physik u. Chemie.

Lebenslauf.

Ich, Karl Gustav Otto Gaebel, evangelischer Konfession, wurde am 11. März 1874 in Dobieczin Kreis Buk in Posen als Sohn des Kaufmanns Karl Gaebel geboren.

Nach Absolvierung des Realgymnasiums zum heiligen Geist in Breslau ergriff ich Ostern 1893 den Apothekerberuf und bestand Ostern 1895 das Gehilfenexamen in Breslau. Nach dreijähriger praktischer Thätigkeit in verschiedenen Apotheken Deutschlands begann ich Ostern 1898 mein pharmaceutisches Studium an der Universität Breslau. Am 1. November 1899 bestand ich das pharmaceutische Staatsexamen, worauf ich mein Studium der Naturwissenschaften besonders der Chemie an der Breslauer Universität fortsetzte.

Am 13. Juli 1900 bestand ich das chemische Verbandsexamen. Vom 1. Oktober 1900 bis 1. Oktober 1901 genügte ich meiner Militärpflicht.

Am 17. Dezember 1902 bestand ich das Examen rigorosum. Vom 1. Oktober 1902 an bin ich als Assistent am pharmaceutischen Institut der Universität Breslau thätig.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Baumgartner, Ebbinghaus, Freudenthal, Heydweiler, Kükenthal, Ladenburg, O. E. Meyer, Mez, Pax, Poleck, Scholz, Stern, Weberbauer.

Ihnen allen spreche ich meinen herzlichen Dank aus.

Thesen.

1. Pseudobasen treten nicht immer in Carbinolform sondern auch in Aldehydform in Reaktion.
2. Die alkoholische Gärung ist auf Grund der Untersuchungen Buchners der Wirkung eines Enzyms zuzuschreiben.
3. Die Kleberschicht des Grasendosperms ist nicht als Speicher- sondern als Drüsengewebe aufzufassen.